

Investigation Efficiency of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ Compilative Processes in Removal of Polyvinyl Alcohol from Aqueonse Solutions

Shokoohi R¹, Vanaei Tabar M*², Samadi M.T³, Asgari G¹, Ahmadi S²

1. Associate Professor of Environmental Health. Department of Health. Health Sciences Research Center, Hamadan University of Medical Sciences

2. M.Sc. Student Environmental Health, Department of Health, Hamadan University of Medical Sciences

3. Professor of Environmental Health. Department of Health. Health Sciences Research Center, Hamadan University of Medical Sciences

* **Corresponding author.** Tel: +989189140262, E-mail: m.vanaei1367@gmail.com

Received: Apr 26, 2016 Accepted: Jul 12, 2016

ABSTRACT

Background & objectives: Polyvinyl alcohol is a persistent and water-resistant compound found in effluent of many industries and can be harmful to human health. Its presence in water supplies may cause problems in the process of settlings and removing heavy metals. This study aimed to determine the efficiency of $\text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ process to remove PVA.

Methods: This laboratory-scale research done to study the effects variables influencing process of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ including pH, hydrogen peroxide concentration, concentration of Mn_3O_4 nanoparticle, reaction time and concentration of PVA. To determine structural characteristics of nanoparticles XRD, BET SEM, and FTIR analyzes were used. Maximum absorption of contaminant by spectrophotometer was determined at 690 nm and the concentrations of PVA were determined by calibration curve.

Results: BET analysis showed size of 19 nm for nanoparticles. Laboratory results showed that removal efficiency for $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ process is 67.98% at; pH=3, Mn_3O_4 concentration= 0.4 g/l, concentration of hydrogen peroxide=20 mmol/l, reaction time=120 minutes, initial concentration PVA=100 mg/l. Removal efficiency decreased by increasing initial concentration of PVA and maximum efficiency of 71% observed for $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ processes at initial concentration of 25 mg/l. UV radiation increased the efficiency of the process to 100% after 40 minutes.

Conclusion: In accordance with the results hydrogen peroxide activated by Mn_3O_4 catalyst is a suitable option for pre-treatment of waste water containing polyvinyl alcohol.

Keywords: Polyvinyl Alcohol; Hydrogen Peroxide; Catalysts; Mn_3O_4 .

بررسی کارایی فرآیند تلفیقی نانوذرات تترا اکسید منگنز / پر اکسید هیدروژن در حذف پلی‌وینیل الکل از محیط های آبی

رضا شکوهی^۱، محمد ونائی تبار^{۲*}، محمد تقی صمدی^۳، قربان عسگری^۱، ستار احمدی^۲

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۹۱۴۰۲۶۲ ایمیل: m.vanaei1367@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: پلی‌وینیل الکل یکی از ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر و مقاوم در آب است که در فاضلاب بسیاری از صنایع مشاهده می‌گردد و برای سلامتی انسان مضر بوده و حضور آن در منابع آب باعث اختلال در فرایند ته‌نشینی و حذف فلزات سنگین می‌گردد. این مطالعه باهدف تعیین کارایی فرآیند Mn_3O_4/H_2O_2 جهت حذف PVA صورت گرفت.

روش کار: این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی جهت بررسی متغیرهای مؤثر در فرآیند Mn_3O_4/H_2O_2 شامل pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت نانوذره Mn_3O_4 ، زمان واکنش و غلظت پلی‌وینیل الکل صورت گرفت. جهت نشان دادن ویژگی‌های ساختاری نانوذرات سنتز شده آنالیزهای XRD، SEM BET، FTIR صورت گرفت. ماکزیمم جذب آلاینده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۹۰ نانومتر تعیین شد و غلظت‌های مختلف آن توسط منحنی کالیبراسیون مشخص گردید.

یافته‌ها: با توجه به آنالیز BET اندازه نانوذرات تولیدی حدود ۱۹ nm بود. نتایج آزمایشگاهی نشان داد راندمان حذف برای فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 با شرایط: pH ۳، غلظت Mn_3O_4 ۰/۴ g/l و غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol/l، پس از ۱۲۰ دقیقه از واکنش برای غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l پلی‌وینیل الکل معادل ۶۷/۹۸ درصد بود. بعلاوه با افزایش غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل کارایی هر دو فرایند کاهش یافت و بیشترین کارایی فرایند در غلظت اولیه ۲۵ mg/l حاصل شد که برابر با ۷۱ درصد بود. تلفیق اشعه UV با این فرایند باعث افزایش راندمان تا ۱۰۰ درصد بعد از ۴۰ دقیقه شد.

نتیجه‌گیری: مطابق با نتایج حاصل پر اکسید هیدروژن فعال‌سازی شده با کاتالیست Mn_3O_4 یک گزینه مناسب برای پیش‌تصفیه و حذف پلی‌وینیل الکل از فاضلاب‌های حاوی این آلاینده است.

واژه های کلیدی: پلی وینیل الکل، پراکسید هیدروژن، کاتالیست، Mn_3O_4

پذیرش: ۹۵/۴/۲۲

دریافت: ۹۵/۲/۷

مقدمه

پلی وینیل الکل یکی از ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر و مقاوم در آب است که از هیدرولیز پلی‌وینیل استات حاصل می‌شود و به‌صورت گسترده در فرآیندهای صنعتی مانند صنایع چسب سازی، صنایع نساجی، صنایع کاغذ و دترجنت، مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). غلظت پلی‌وینیل الکل در فاضلاب صنایع نساجی ۱ تا ۵

g/L و COD این ترکیب ۱۰۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰ mg/L گزارش شده است (۳،۲). پلی‌وینیل الکل نسبت به سایر پلیمرهای محلول در آب به مقدار بیشتری تولید و توسط صنایع مصرف می‌شود. میزان تولید این ماده در سراسر جهان به مقدار ۶۵۰۰۰۰ تن در سال است (۱). بنا بر مطالعات انجام شده مقدار تقاضا برای تولید پلی‌وینیل الکل از سال ۲۰۰۹ تا سال ۲۰۱۴

با نرخ ۲/۵ درصد در حال افزایش بوده است (۴). مقدار زیادی از این ماده وارد فاضلاب می‌شود که باعث شده به مشکلی جدی و قابل توجه تبدیل شود. مقادیر زیاد پلی‌وینیل الکل در فاضلاب و پساب صنایع هم برای انسان و هم برای محیط زیست خطرناک است و نیز زدودن آن از فاضلاب مشکل است به همین علت می‌تواند بر روی اکوسیستم اثرات سوء داشته باشد. این ترکیب همچنین می‌تواند وارد زنجیره غذایی شده، در بدن انسان تجمع پیدا کند. پلی‌وینیل الکل می‌تواند در محیط از ته نشین شدن فلزات سنگین که جزء آلاینده‌های درجه اول محسوب می‌شوند در دریاچه‌ها و رودخانه‌ها جلوگیری کند و باعث انتشار این مواد در محیط شود (۵-۸).

یکی دیگر از مشکلات پلی‌وینیل الکل تولید کف در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های حاوی این ترکیب است که باعث کاهش کارایی تصفیه در این روش شده و ثبات عملکرد آن را با مشکل روبه‌رو می‌کند (۹).

با استفاده از روش‌ها و تکنولوژی‌های متداول نظیر تصفیه بیولوژیکی نمی‌توان به کارایی مناسب جهت حذف پلی‌وینیل الکل دست یافت چرا که ظرفیت تجزیه میکروارگانیزم‌ها بر روی پلی‌وینیل الکل بسیار کم است به گونه‌ای که طی مطالعات انجام شده در زمینه حذف بیولوژیکی تنها ۴۰٪ از پلی‌وینیل الکل طی ۴۸ ساعت حذف شده است (۱۰، ۲). اغلب مطالعات برای حذف این ترکیب بر روی روش‌های الکتروکواگولاسیون (۲) تجزیه به روش بیولوژیکی (۱۱)، جذب فیزیکی (۱۲) است. این روش‌ها هریک محدودیت‌های خاص خود را دارند به گونه‌ای که فرآیندهای متداول نه تنها به تنهایی کارایی مناسبی ندارند بلکه دارای محدودیت‌هایی شامل: نیاز به زمان راهبری و بهره‌برداری طولانی و هزینه‌های بالا می‌باشند (۱۱). یکی از روش‌های قابل قبول که می‌تواند به صورت مؤثر تمام ترکیبات آلی را در محلول‌های آبی از بین ببرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر فنتون (۱۳)، فتوفنتون (۶) و

اکسیداسیون شیمیایی است (۱۴) که در سال‌های اخیر از طرف محققان مورد توجه بوده و فعالیت‌های زیادی در این سال‌ها در زمینه استفاده از این فرآیندها در حذف پلی‌وینیل الکل انجام شده است. چانگ لین^۱ و همکاران تأثیر فرآیند UV/S₂O₈ در حذف پلی‌وینیل الکل در محیط‌های آبی را مورد مطالعه قرار دادند، تأثیرات pH، غلظت Na₂S₂O₈ و دما در راندمان حذف پلی‌وینیل الکل مورد مطالعه قرار گرفت (۱۵). بر اساس مطالعات انجام شده توسط یون^۲ و همکاران تأثیر پرسولفات فعال شده توسط گرما و Fe²⁺ در حذف پلی‌وینیل الکل مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دما از ۲۰°C به ۸۰°C مدت زمان لازم جهت تجزیه کامل پلی‌وینیل الکل از ۳۰ دقیقه به ۱۰ دقیقه کاهش می‌یابد (۱۶). دواراکو^۳ و همکاران تجزیه و حذف پلی‌وینیل الکل را به وسیله فرآیند فنتون و در ادامه حذف بیولوژیک در محیط بی‌هوازی مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. آزمایشات بر اساس مقادیر متفاوت از پر اکسید هیدروژن و Fe²⁺ و غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل انجام شده و تأثیر pH و زمان نیز در حذف PVA مورد مطالعه قرار گرفته است که گزارشات دال بر این است که ۶۸-۶۰ درصد PVA توسط فرآیند فنتون حذف می‌شود و سپس مواد اکسید شده در فرایند بیولوژیکی بی‌هوازی قرار گرفته و نشان می‌دهد که بدین روش تجزیه بیولوژیکی پلی‌وینیل الکل بهبود می‌یابد (۱۷).

بر اساس مطالعات انجام شده توسط آژیر و همکاران، نانو ذرات Mn₃O₄ به روش سانتیفریوژ تولید شد و خاصیت فتوکاتالیستی آن در حضور UV و H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از این بررسی تجزیه کامل رنگ متیلن بلو را پس از ۴ ساعت نوردهی نشان می‌دهد (۱۸). در سال‌های اخیر

¹ Chang Lin

² Yoon

³ Dvořáčková

مطالعه‌ای در زمینه بررسی فرایند اکسیداسیون تترا اکسید منگنز/پراکسید هیدروژن در حذف پلی وینیل الکل صورت نگرفته است. لذا این مطالعه باهدف تعیین کارایی فرآیند Mn_3O_4/H_2O_2 جهت حذف PVA^۱ و دستیابی به اطلاعات اجرایی و طراحی این فرآیند صورت گرفت و پارامترهای تأثیرگذار در فرایند مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل: پرمنگنات پتاسیم (۹۹٪)، مونوهیدرات هیدرازین (۹۸٪)، اتانل خالص، پراکسید هیدروژن (۳۰٪)، پلی وینیل الکل (۹۸٪)، اسید بوریک (۹۹/۵٪)، یدید پتاسیم (۹۹/۵٪) و یدید (۹۹/۸٪) از نمایندگی شرکت مرک در کشور تهیه گردیدند.

جهت نشان دادن ویژگی‌های ساختاری نانوذرات Mn_3O_4 از دستگاه پراش پرتو X (XRD) مدل Philips PW1800 استفاده شد و برای بررسی قطر منافذ و سطح ویژه این ترکیب از روش BET^۲ با دستگاه مدل Sorptometer Kelvin 1042 و همچنین جهت نشان دادن تصویر و اندازه نانوذرات تولیدی از دستگاه FESEM^۳ مدل LEO 1455VP scanning microscope استفاده شد و در نهایت نیز طیف مغناطیسی نانوذرات به روش FTIR^۴ توسط دستگاه مدل Bruker IFS66v مورد بررسی قرار گرفت (۱۹). به منظور اندازه گیری غلظت‌های مختلف پلی وینیل الکل در نمونه از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 مدل HACH با دتکتور UV/VIS استفاده شد (۱۵). همچنین تنظیم pH با استفاده از NaOH و H_2SO_4 ۰/۱، نرمال و با استفاده از pH متر مدل Selecta LaG صورت گرفت.

این تحقیق یک مطالعه‌ی تجربی- کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت در دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۴ انجام گرفت. ابتدا نانوذرات Mn_3O_4 به عنوان کاتالیست، به روش ترسیب شیمیایی سنتز شد. به این منظور ۴ mmol از پرمنگنات پتاسیم $KMnO_4$ در ۲۰۰ ml آب مقطر بر روی میکسر مغناطیسی در دمای محیط (۲۲ درجه) به خوبی حل شد. ۲۰۰ ml از محلول مونوهیدرات هیدرازین حاوی ۴۰ mmol مونو هیدرات هیدرازین به سرعت و روی میکسر با دور بالا به آن اضافه گردید که حجم محلول به ۴۰۰ ml رسید. در حال هم زدن سریع محلول حاصل، pH آن توسط اسیدسولفوریک ۱ مولار بر روی ۹ تنظیم شد. سپس محلول حاصل در دمای ۷۰ درجه به مدت ۱۵ دقیقه به آرامی توسط میکسر هم زده شد و در نهایت ترکیب حاصل دو بار توسط آب مقطر و یک بار توسط اتانول شستشو داده شد و به مدت ۸ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه جهت خشک شدن نگه داشته شد (۲۰). جهت تهیه نمونه‌های سنتتیک ۱g پلی وینیل الکل خالص در یک لیتر آب مقطر حل گردید. سایر غلظت‌های مورد آزمایش از محلول استوک حاوی ۱۰۰۰ mg/L پلی وینیل الکل تهیه شدند. همچنین جهت قرائت نمونه‌های گرفته شده، ابتدا دستگاه بر روی طول موج ۶۹۰ نانومتر تنظیم شد. سپس یکی از سل‌های دستگاه اسپکتروفتومتر بر اساس دستورالعمل با ۲ ml آب مقطر، ۵ ml اسید بوریک ۴ درصد و ۱ ml محلول یدین ۰/۱ مولار تهیه شده از KI پر شده و به عنوان نمونه شاهد مورد استفاده قرار گرفت. همچنین سل بعدی نیز به همین ترتیب و با این تفاوت که به جای ۲ ml آب مقطر، ۲ ml محلول پلی وینیل الکل پر گردید. همچنین برای ترسیم منحنی کالیبراسیون لازم شد تا غلظت‌های متفاوتی از پلی وینیل الکل ساخته شود. بنابراین به منظور تعیین غلظت‌های مختلف پلی وینیل الکل در نمونه‌های مجهول، خط کالیبراسیون ترسیم شد و در طول موج

^۱ Polyvinyl Alcohol

^۲ Brunauer-Emmett-Teller

^۳ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

پراکسید هیدروژن و غلظت پلی‌وینیل الکل در نظر گرفته شد که شرایط آزمایش در هر مرحله در جدول ۱ قابل مشاهده است.

۶۹۰ نانومتر غلظت نمونه‌های مجهول تعیین گردید (۲۱،۱۵،۲).
متغیرهای موردبررسی در این تحقیق به ترتیب شامل زمان واکنش، pH، غلظت نانوذره Mn_3O_4 ، غلظت

جدول ۱. متغیرها و شرایط آزمایش در هر مرحله

نوع فرایند	غلظت پلی وینیل الکل (mg/L)	pH	غلظت Mn_3O_4 (mg/L)	غلظت H_2O_2 (mmol/L)	تعداد آزمایشات
Mn_3O_4 / H_2O_2	۱۰۰	۱۱-۹-۷-۵-۳	۰/۴	۳۰	۳۰
	۱۰۰	بهینه	۰/۶-۰/۵-۰/۴-۰/۳-۰/۲	۳۰	۳۰
	۱۰۰	بهینه	بهینه	۵۰-۴۰-۳۰-۲۰-۱۰	۳۰
	۲۵-۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰	بهینه	بهینه	بهینه	۳۰
مجموع آزمایشات ۱۲۰					

در شکل ۱ قابل مشاهده می‌باشد. جدول ۲ نتایج آنالیز BET را نشان می‌دهد که برای بررسی اندازه منافذ و سطح ویژه این ترکیب صورت گرفته است. همان‌طور که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود جهت نشان دادن تصویر و اندازه نانوذرات تولیدی از دستگاه FESEM استفاده شده است. درنهایت نیز طیف مغناطیسی نانوذرات از طریق روش FTIR مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ مشهود است.

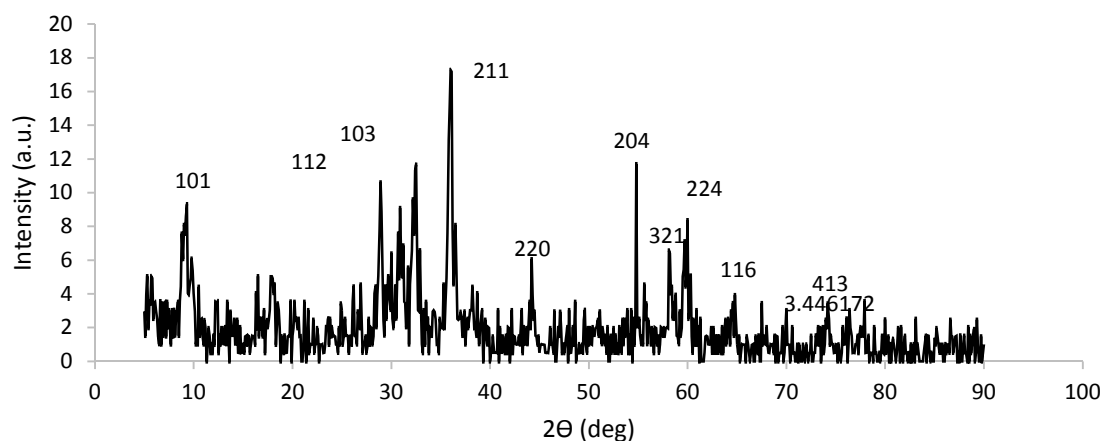
همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌گردد نانوذره تولیدشده دارای اندازه‌ای حدود ۱۹ نانومتر با سطح ویژه ۳۲ مترمربع بر گرم است.

اکسیژن خواهی شیمیایی COD^1 در نمونه‌ها مطابق دستورالعمل استاندارد B ۵۲۲۰ (رنگ سنجی) Standard Method اندازه‌گیری شد (۲۲). همچنین در شرایط بهینه در پایان فرایند سینتیک واکنش حذف PVA مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است در شرایط بهینه تأثیر اشعه UV در افزایش کارایی فرایند نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها

جهت نشان دادن ویژگی‌های ساختاری نانوذره Mn_3O_4 سنتز شده از روش پراش پرتو X (XRD) در محدوده زاویه 2θ ۵-۹۰ درجه استفاده گردید که

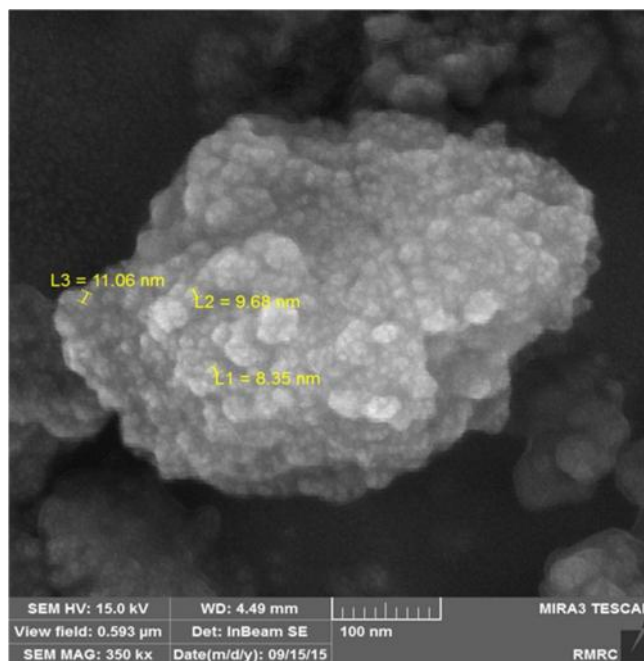
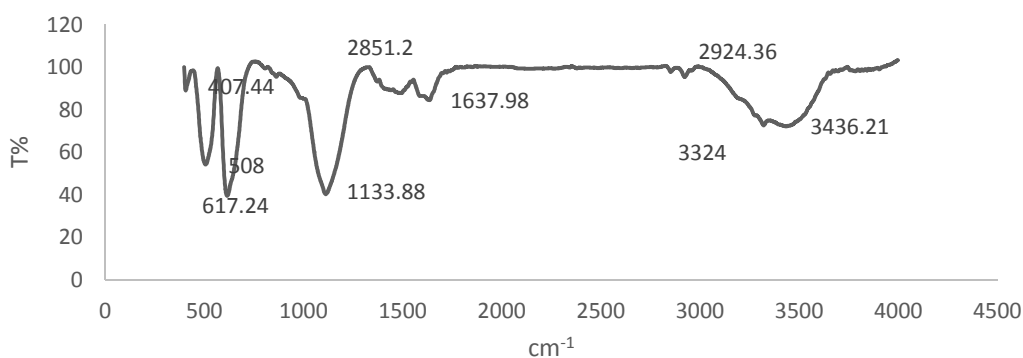
¹ Chemical Oxygen Demand



شکل ۱. الگوی پراش پرتو X برای نانوذره Mn_3O_4

جدول ۲. نتایج حاصل از آنالیز BET برای نانوذرات Mn_3O_4

عنوان	واحد	مقدار
مقدار نمونه	گرم	۰/۳
فشار در شرایط آزمایش	کیلو پاسکال	۸۶/۸۳۲
میانگین اندازه منافذ	نانومتر	۱۹/۴۷۹
A_{SBET}	مترمربع به ازای هر گرم	۳۲/۱۴۷
p/p_0 (فشار نسبی)		۰/۹۸۳

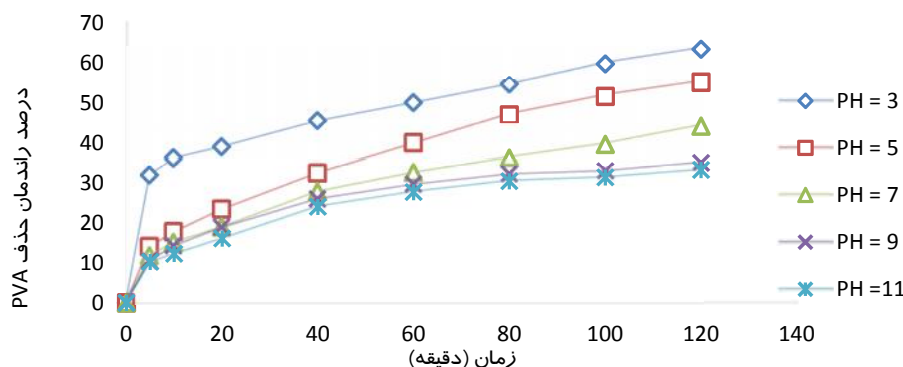
شکل ۲. تصویر FESEM برای نانوذرات Mn_3O_4 شکل ۳. طیف FTIR برای نانوذرات Mn_3O_4

که در فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 راندمان حذف پلی وینیل الکل با شرایط، غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L، غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/l، در pH برابر ۳ و ظرف مدت

تأثیر pH در حذف PVA در فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 به منظور بررسی پارامتر pH، فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 در pH های مختلف (۳-۵-۷-۹-۱۱) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۴ بیانگر آن است

زمان ۱۲۰ دقیقه میزان ۶۳/۴ درصد بوده است، اما راندمان حذف با افزایش pH کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است به نحوی که در pH=۱۱ راندمان حذف به ۳۳/۲۱ درصد در پایان فرایند رسیده است. لذا pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه برای انجام ادامه آزمایشات انتخاب گردید.

زمان ۱۲۰ دقیقه میزان ۶۳/۴ درصد بوده است، اما راندمان حذف با افزایش pH کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است به نحوی که در pH=۱۱ راندمان حذف به ۳۳/۲۱ درصد در پایان فرایند رسیده است. لذا pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه برای انجام ادامه آزمایشات انتخاب گردید.

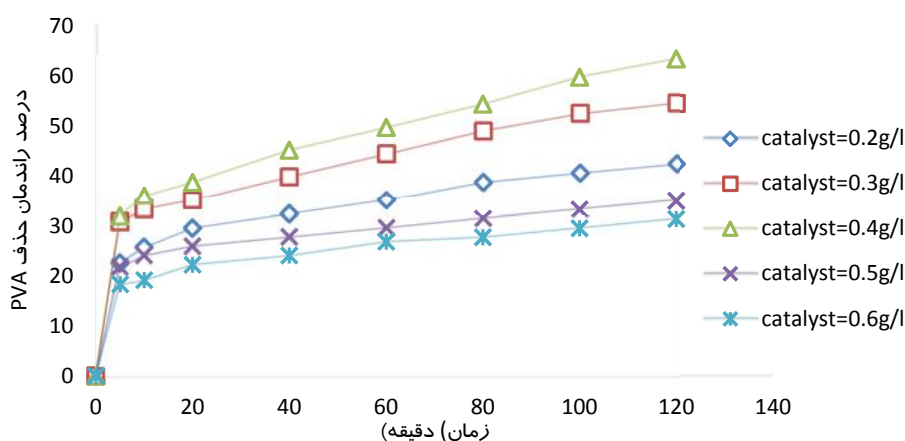


شکل ۴. تعیین تأثیر pH و تعیین pH بهینه در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L، غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L)

پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH ۳، غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L انجام شد. نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف در غلظت ۰/۴ g/L، ۶۳/۴ درصد و کمترین راندمان در غلظت ۰/۶ g/L برابر با ۳۱/۳۸ درصد در پایان ۱۲۰ دقیقه بود.

تأثیر تغییرات غلظت نانوذره Mn_3O_4 در حذف PVA در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

تأثیر تغییرات غلظت نانوذره Mn_3O_4 بر روی کارایی فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ در شکل ۵ نشان داده شده است. غلظت‌های مورد استفاده از این کاتالیست در این مرحله از آزمایش برابر با ۰/۲-۰/۳-۰/۴-۰/۵ و ۰/۶ g/L بود. آزمایشات در شرایط، غلظت اولیه



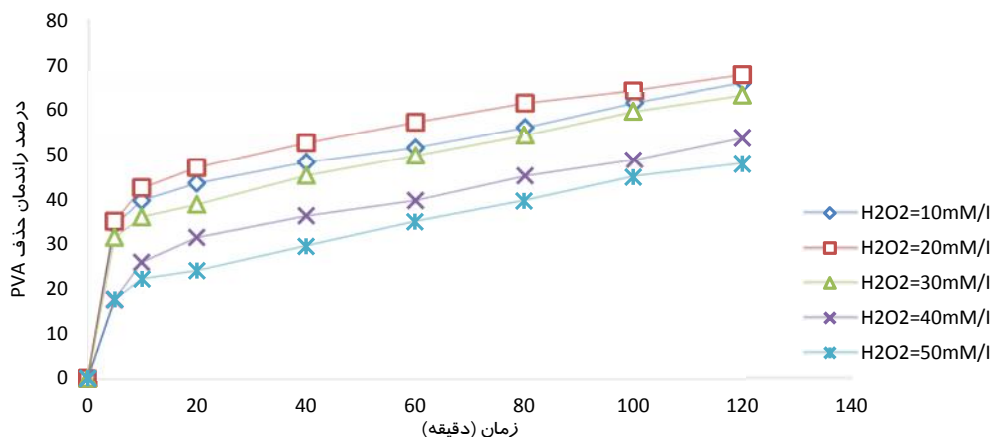
شکل ۵. تعیین تأثیر تغییرات غلظت نانوذرات Mn_3O_4 در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH ۳، غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L)

۰/۲-۰/۳-۰/۴-۰/۵ و ۰/۶ mmol/L پراکسید هیدروژن استفاده شد. شرایط سایر پارامترها شامل: غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH ۳ و غلظت

تأثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ به منظور تعیین تأثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن در این مرحله از تحقیق از غلظت‌های ۱۰-

به 50 mmol/L تا 48% درصد کاهش از خود نشان می‌دهد. در این مرحله غلظت بهینه پراکسید هیدروژن برای ادامه آزمایشات 20 mmol/L در نظر گرفته شد.

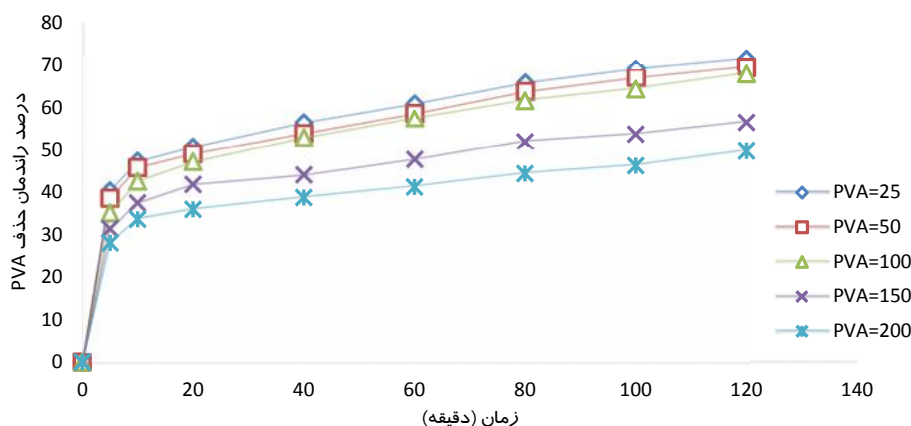
کاتالیست 0.4 g/L در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در شکل ۶ نشان می‌دهد راندمان حذف با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا 20 mmol/L افزایش یافته است و در پایان فرایند به حدود 68% درصد می‌رسد و متعاقباً راندمان با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن



شکل ۶. تعیین تأثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل 100 mg/L ، pH ۳، غلظت کاتالیست 0.4 g/L)

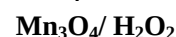
می‌گردد در غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و 200 mg/L از پلی‌وینیل الکل کارایی فرایند به ترتیب معادل $71/3$ ، $69/43$ ، $67/98$ ، $56/5$ و $49/8$ درصد در پایان ۱۲۰ دقیقه بوده است؛ بنابراین بالاترین و پایین‌ترین کارایی فرایند به ترتیب در غلظت‌های اولیه پلی‌وینیل الکل معادل ۲۵ و 200 mg/L مشاهده شد.

تأثیر تغییرات غلظت اولیه PVA در فرایندهای $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$
در این قسمت از پژوهش به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت پلی‌وینیل الکل بر کارایی فرایند، غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و 200 mg/L از این ماده در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ با شرایط pH ۳، غلظت کاتالیست 0.4 g/L و غلظت H_2O_2 برابر با 20 mmol/L مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۷ آمده است. همان‌گونه که ملاحظه



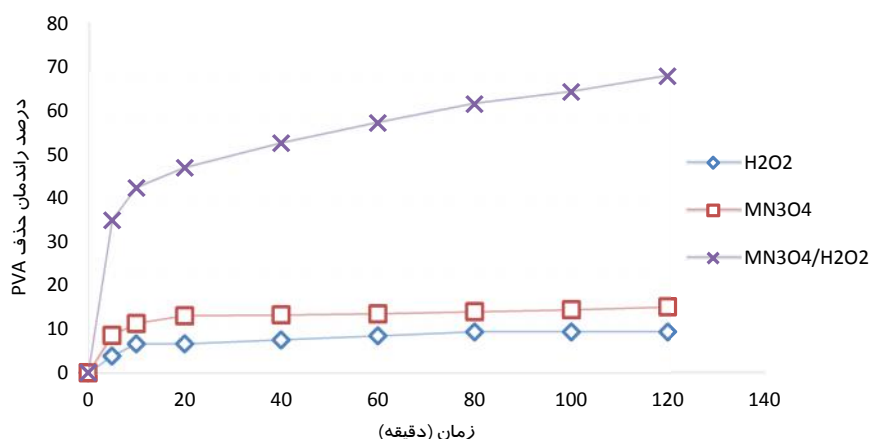
شکل ۷. تعیین تأثیر تغییرات غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت کاتالیست 0.4 g/L و غلظت H_2O_2 برابر با 20 mmol/L ، pH ۳)

تأثیر هم‌افزایی اجزاء شرکت‌کننده در فرایند



در شکل ۸ تأثیر ترکیبات شرکت‌کننده در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ قابل مشاهده است. آزمایشات در غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L pH معادل ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol/L و غلظت نانوذرات Mn_3O_4 ۰/۴ g/L انجام شد.

در این شرایط حداکثر راندمان برای فرایندهای Mn_3O_4 ، H_2O_2 ، $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ به ترتیب ۹/۴۲، ۱۵/۰۹، ۶۷/۹۸ درصد بوده است. همان‌گونه که قابل استنباط است وقتی H_2O_2 و Mn_3O_4 با هم در سیستم قرار می‌گیرند راندمان حدود ۴۳ درصد افزایش می‌یابد.



شکل ۸. تأثیر هم‌افزایی اجزاء شرکت‌کننده در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L (pH ۳))

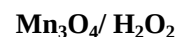
بیشتر از دو مدل دیگر است، لذا می‌توان گفت فرایندها از واکنش درجه دوم تبعیت می‌کنند.

جدول ۳. نتایج حاصل از بررسی سینتیک تجزیه پلی‌وینیل الکل در

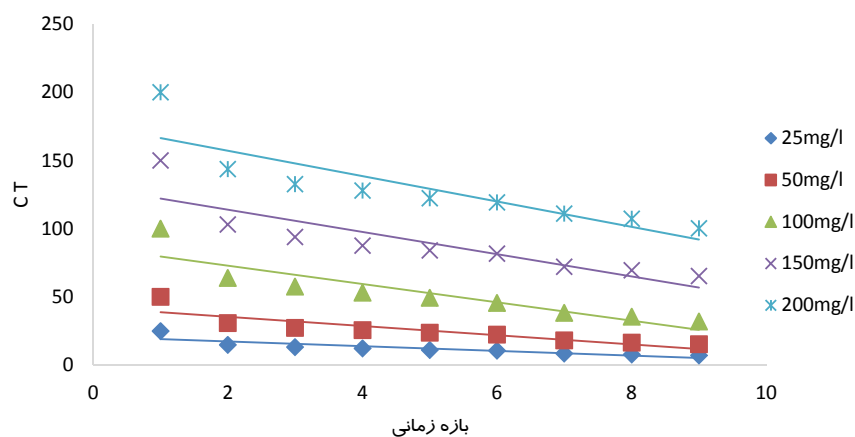
فرآیند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

درجه ۲	درجه ۱	درجه صفر	سینتیک R^2	
			غلظت (mg/l)	
۰/۹۵۸۳	۰/۹۱۹۴	۰/۷۷۰۹	۲۵	
۰/۹۶۴۱	۰/۹۰۴۷	۰/۷۷۷۷	۵۰	
۰/۹۷۰۱	۰/۹۱۸۲	۰/۸۰۲۳	۱۰۰	
۰/۹۳۸۶	۰/۸۶۲۲	۰/۷۶۱۱	۱۵۰	
۰/۸۹۸۸	۰/۸۱۴۲	۰/۷۴۳۴	۲۰۰	

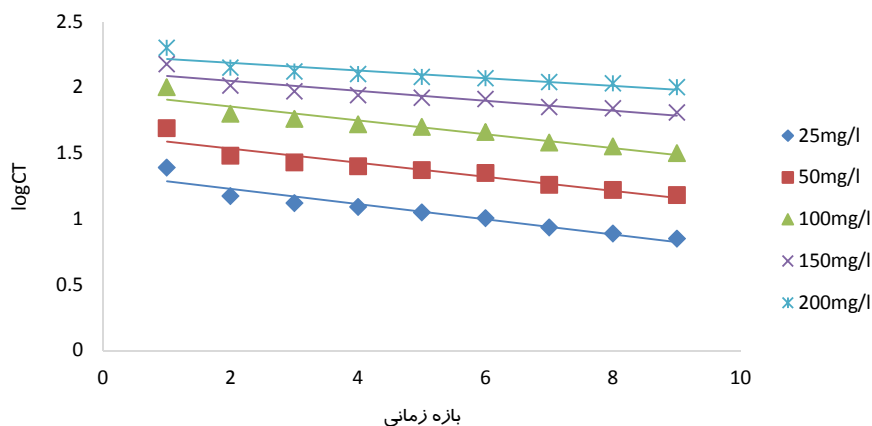
سینتیک واکنش تجزیه پلی وینیل الکل در فرایندهای



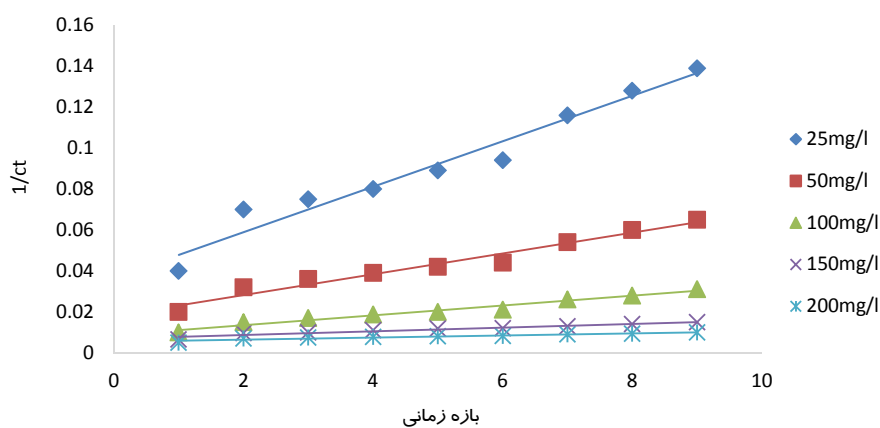
بر اساس نتایج حاصل که در اشکال ۱۰ تا ۱۲ و جدول ۳ قابل مشاهده است، ضریب همبستگی (R^2) در فرآیند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ و برای غلظت‌های مختلف پلی‌وینیل الکل آورده شده است. ضریب تجزیه (R^2) با توجه به این نتایج به واکنش درجه دوم نزدیک‌تر می‌باشد و مقدار آن برای غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L به ترتیب در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ۰/۹۵۸۳، ۰/۹۶۴۱، ۰/۹۷۰۱، ۰/۹۳۸۶ و ۰/۸۹۸۸ می‌باشد که مقدار عددی ضریب تجزیه



شکل ۹. سینتیک واکنش درجه صفر حذف پلی وینیل الکل در فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 (غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L) (pH ۳)

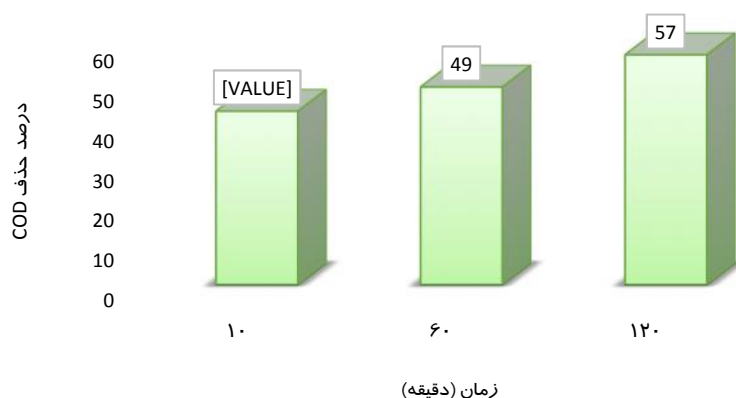


شکل ۱۰. سینتیک واکنش درجه یک حذف پلی وینیل الکل در فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 (غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L) (pH ۳)



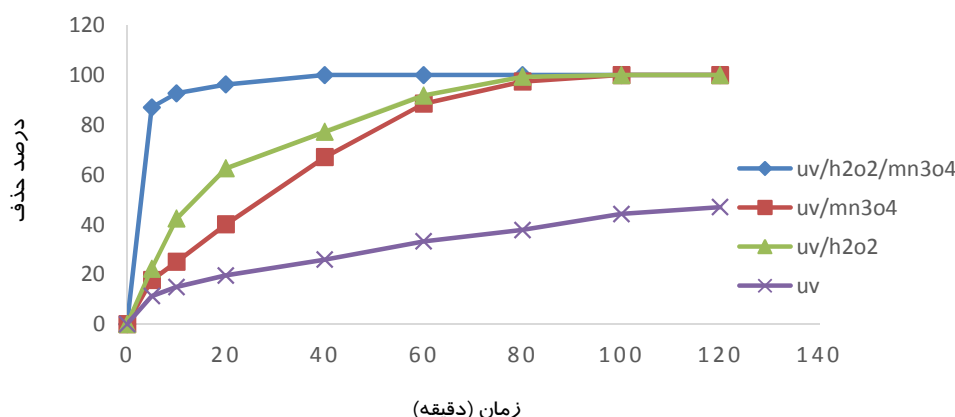
شکل ۱۱. سینتیک واکنش درجه دو حذف پلی وینیل الکل در فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 (غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L) (pH ۳)

COD مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است میزان تجزیه پلی‌وینیل الکل در مقایسه با میزان معدنی سازی یا کاهش COD بیشتر بوده است. شرایط انجام آزمایش COD برای متغیرهای مختلف به شرح زیر انتخاب شدند.



شکل ۱۰. نتایج حاصل از بررسی حذف COD پلی وینیل الکل در فرایند $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (غلظت پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت H_2O_2 برابر با ۲۰ mmol/L) (pH برابر ۳)

آزمایشات در شرایط (غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH معادل ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol/L و غلظت نانوذرات Mn_3O_4 ۰/۴ g/L) انجام گرفت و نتایج آن پس از ۴۰ دقیقه از زمان تماس برای فرایندهای $\text{UV}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ، $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، $\text{UV}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ و UV در حذف PVA به ترتیب ۱۰۰، ۶۷، ۷۷/۲، ۲۵/۹ درصد بود.



شکل ۱۱. تأثیر فرایندهای $\text{UV}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ، $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، $\text{UV}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ و UV در حذف PVA

تعیین میزان راندمان حذف COD پلی وینیل الکل در

فرایندهای $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

از آنجایی که در حذف ترکیبات آلی به روش $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ یا هر روش دیگری، میزان معدنی سازی که با کاهش در مقادیر COD (میزان اکسیژن خواهی شیمیایی) نشان داده می‌شود حائز اهمیت می‌باشد، لذا در این مرحله میزان کارایی فرایندها در کاهش

تأثیر اشعه UV در افزایش راندمان فرایند

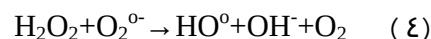
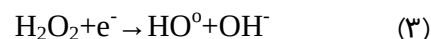
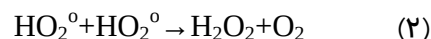
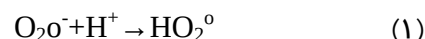
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

بدین منظور آزمایشات در چهار مرحله صورت گرفت و تأثیر فرایندهای $\text{UV}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ، $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، $\text{UV}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ و UV در حذف PVA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بخش از آزمایشات در شکل ۱۱ قابل مشاهده است.

بحث

سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط وابسته بوده و pH به صورت مستقیم و غیرمستقیم بر اکسیداسیون مواد آلی تأثیر گذار است. در واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی نیز pH از طریق تأثیر بر تولید رادیکال‌ها بر راندمان اکسیداسیون تأثیر گذار است (۲۳). همان گونه که پیش تر ذکر شد در فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 (۵) تحت شرایط اسیدی بازدهی حذف پلی وینیل الکل افزایش پیدا می کند.

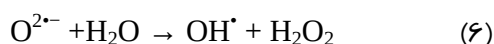
کاهش راندمان با افزایش pH به این دلیل است که تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) با یون هیدروژن واکنش داده و تولید رادیکال پرهیدروکسیل ($HO_2^{\cdot}$) می کند. در نتیجه رادیکال پرهیدروکسیل می تواند طبق معادله (۱) پروکسید هیدروژنی را تشکیل داده که به $OH^{\cdot}$ تبدیل شود اما این نکته نیز قابل درک است که در شرایط قلیایی رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت تجزیه می شوند (۲۴).



طبق بررسی انجام شده توسط تانگ یو و همکاران حذف COD پلی وینیل الکل با استفاده از آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس این مطالعه راندمان فرایند pH اسیدی بالا بوده و با افزایش pH راندمان فرایند کاهش می یابد (۴). ژانگ و همکاران تأثیر فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 در حذف متیلن بلو را مورد ارزیابی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف متیلن بلو بعد از ۳ ساعت حدود ۱۰۰ درصد است (۲۱). نتایج حاصل در این بخش با مطالعه‌ای که توسط چانگ لین و همکارانش در ارزیابی تأثیر فرآیند UV/S₂O₈ در حذف پلی وینیل الکل در محیط‌های آبی انجام شد مطابقت دارد. بر اساس گزارشات

حاصل در پژوهش این گروه pH، نقشی اساسی در فرایند دارد و با افزایش آن راندمان حذف کاهش می یابد که این کاهش راندمان را به واکنش رادیکال سولفات با یون هیدروکسیل نسبت داده اند که باعث خروج رادیکال‌های سولفات از واکنش می شود (۱۵).

Mn_3O_4 طبق واکنش ۵ با پراکسید هیدروژن واکنش می دهد و تولید رادیکال هیدروکسیل می کند (۲۵).



تعیین تأثیر غلظت کاتالیست به دلیل تأثیر آن بر اقتصاد جهت طراحی سیستم های بزرگ تجاری- صنعتی از مهم ترین مسائل مورد توجه در این سیستم ها است.

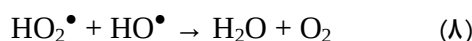
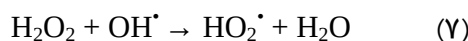
با افزایش میزان غلظت Mn_3O_4 سطح تماس واکنش افزایش یافته و در نتیجه میزان حذف افزایش می یابد. مطالعاتی که ساپوترا و همکاران جهت بررسی حذف فنل توسط نانوذرات Mn_3O_4 انجام دادند نشان داد که وقتی Mn_3O_4 به عنوان کاتالیست در فرایند $Mn_3O_4/H_3K_5O_{18}S_4$ مورد استفاده قرار می گیرد فنل به سرعت و به صورت کامل بعد از ۲۰ دقیقه با غلظت اولیه ۲۵ mg/L و ۰/۴ g/L کاتالیست Mn_3O_4 و ۲ g/L پراکسی مونوسولفات ($H_3K_5O_{18}S_4$) در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد حذف می شود و راندمان حذف با افزایش Mn_3O_4 به عنوان کاتالیست از ۱/۰ g/L به ۰/۴ g/L افزایش می یابد که خود مؤید نتایج به دست آمده در مطالعه حاضر می باشد (۲۶).

بر اساس مطالعه‌ای که توسط بوسلا^۱ و همکاران در جهت ارزیابی تأثیر فرایند فنتون در حذف رنگ متیلن بنفش صورت گرفت پس از بررسی تأثیر تغییرات غلظت Fe^{+2} مشخص شد با افزایش غلظت این یون تا حد مشخصی در فرایند فنتون راندمان حذف افزایش می یابد و سپس کاهش اندکی از خود نشان می دهد.

¹ Bouasla

دلیل بیان شده احتمال واکنش Fe^{+2} با یون هیدروکسیل و کاهش این عامل اکسیدکننده در فرایند بیان شده است (۲۷).

همان طور که پیش تر نیز اشاره شد در فرآیند Mn_3O_4/H_2O_2 ابتدا با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن کارایی حذف افزایش یافته اما در ادامه با افزایش بیشتر پراکسید هیدروژن از میزان بهینه، کاهش کارایی مشاهده شده است. این امر را می توان به دلیل افزایش غلظت این اکسیدان در برابر غلظت ثابت از آلاینده دانست و میزان حضور پراکسید هیدروژن در برابر مواد حد واسط حاصل از تجزیه بیشتر خواهد بود، لذا کارایی افزایش می یابد، اما با افزایش بیش از حد این ترکیب باعث کاهش کارایی فرآیند می شود، علت این پدیده این است که پراکسید هیدروژن در غلظت های بالا علیه رادیکال هیدروکسیل عمل کرده و خود مصرف کننده این رادیکال ها خواهد شد، این پدیده در غالب واکنش های زیر نشان داده شده است (۲۸، ۲۹).



طبق نتایج به دست آمده توسط چانگ و همکارانش در مطالعه ای بر روی حذف پلی وینیل الکل انجام شد، نشان داد که با افزایش پراکسید هیدروژن تا ۲/۵ mmol/L راندمان حذف افزایش می یابد و در ادامه با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۲/۵ mmol/L تا ۱۰ mmol/L راندمان کاهش محسوسی را از خود نشان می دهد (۳۰).

همچنین بر اساس بررسی انجام شده توسط تانگ یو و همکارانش حذف COD پلی وینیل الکل با استفاده از آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس این مطالعه راندمان با افزایش پراکسید هیدروژن تا ۲ درصد راندمان حذف افزایش می یابد و در ادامه با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۵۲ درصد تا ۱۰ درصد راندمان کاهش از خود نشان می دهد (۴).

با افزایش غلظت اولیه پلی وینیل الکل کارایی فرایند Mn_3O_4/H_2O_2 کاهش یافته است. کاهش راندمان فرایند با افزایش غلظت آلاینده می تواند با نوع آلاینده و فرایند اکسیداسیون پیشرفته مورد مطالعه مرتبط باشد؛ زیرا در فرایندهای Mn_3O_4/H_2O_2 مانند دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته تنها مقادیر معینی رادیکال فعال تولید می گردد، لذا قادر به اکسیداسیون و حذف مقادیر مشخصی از ترکیبات آلی هستند.

تحقیقات گسترده ای جهت بررسی تأثیر تغییرات غلظت پلی وینیل الکل در فرایند حذف آن به روش های مختلف صورت گرفته است. در مطالعه ای که توسط چانگ و همکاران بر روی حذف پلی وینیل الکل انجام شد، نشان داده شد که با افزایش غلظت پلی وینیل الکل از ۴۳ mg/L راندمان حذف کاهش یافت (۳۰). در بررسی انجام شده توسط تانگ یو و همکاران حذف COD پلی وینیل الکل با استفاده از آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. طبق گزارشات این گروه راندمان حذف COD در غلظت های پایین از PVA بالا بود و با افزایش غلظت تا ۷۶۰ mg/L راندمان حذف COD کاهش یافت (۴). همچنین ارتو گای^۱ و همکاران در طول مطالعه ای که جهت بررسی حذف COD رنگ آب مستقیم ۷۱ به روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون انجام دادند تأثیر تغییرات غلظت آلاینده (رنگ آب مستقیم ۷۱) را در راندمان حذف COD و رنگ مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج حاصل از تحقیقات این گروه نشان داد با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف COD و رنگ کاهش محسوسی از خود نشان می دهد. علت این موضوع نیز عدم دسترسی به مقدار کافی از رادیکال هیدروکسیل بیان شده است که عامل اصلی اکسیدکنندگی است.

همواره غلظت رادیکال هیدروکسیل در سیستم ثابت بوده و با افزایش غلظت آلاینده مقدار آن افزایش

¹ Ertugay

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل در این مطالعه نشان می‌دهند با افزایش pH راندمان کاهش می‌یابد و همچنین با افزایش غلظت نانوذره تا مقدار مشخصی راندمان افزایش می‌یابد و پس از آن افزایشی دیده نمی‌شود و حتی کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت پر اکسید هیدروژن نیز راندمان ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و بیشترین راندمان نیز در غلظت‌های پایین از آلاینده رخ می‌دهد. حذف COD در مقابل حذف آلاینده کمتر بوده و در کل با توجه به نتایج بررسی سرعت واکنش می‌توان نتیجه گرفت فرایند از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. با بررسی تأثیر اشعه UV بر فرایند مشخص شد که راندمان به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد به‌طوری‌که در مدت‌زمان کوتاهی PVA به‌طور کامل حذف می‌شود.

تشکر و قدردانی

این تحقیق قسمتی از پایان‌نامه تحت عنوان بررسی کارایی فرآیندهای تلفیقی نانوذرات تترا اکسید منگنز/پر اکسید هیدروژن ($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) و تترا اکسید منگنز/پراکسی مونوسولفات ($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_3\text{K}_5\text{O}_{18}\text{S}_4$) در حذف پلی وینیل الکل از محیط‌های آبی با شماره ۹۴۰۳۲۶۱۷۵۶ می‌باشد که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفت. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر و قدردانی خود را به عمل آورند.

نیافته است و بنابراین نسبت آن در برابر آلاینده همواره کاهش می‌یابد و برای جلوگیری از کاهش راندمان طبق دلایل فوق، باید همیشه نسبت غلظتی آلاینده و رادیکال هیدروکسیل مد نظر بوده و رعایت شود (۳۱).

ضریب تجزیه (R^2) با توجه به نتایج ذکر شده در جدول ۲ به واکنش درجه دوم نزدیک‌تر می‌باشد. در مطالعه‌ای که سمرقندی و همکاران تحت عنوان بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته به‌منظور حذف سیانید از محلول‌های آبی انجام دادند نیز نشان داد که حذف سیانید از واکنش درجه دوم پیروی می‌کند (۳۲).

همچنین میزان معدنی‌سازی آلاینده نسبت به میزان حذف آن از راندمان کمتری برخوردار است که دلیل آن را می‌توان به تولید ترکیبات واسط از آلاینده اصلی در طول فرایندهای حذف موردنظر نسبت داد (۳۳، ۳۱).

همان‌گونه که مشاهده می‌گردد اشعه UV نقش چشمگیری در افزایش راندمان حذف ایفا کرده و حتی زمان تماس را کاهش می‌دهد که این موضوع می‌تواند حائز اهمیت بسیار باشد. دلیل این افزایش در راندمان تولید رادیکال‌های اکسیدکننده بیشتر در حضور اشعه UV می‌باشد که طبق روابط زیر تولید می‌شوند (۳۴، ۱۵).



References

- 1- Tokiwa Y, Kawabata G, Jarerat A. A modified method for isolating poly (vinyl alcohol)-degrading bacteria and study of their degradation patterns. *Biotechnology letters*. 2001;23(23):1937-41.
- 2- Chou W-L, Wang C-T, Huang K-Y. Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation. *Desalination*. 2010;251(1):12-9.
- 3- Magdum SS, Minde GP, Kalyanraman V. Rapid determination of indirect cod and polyvinyl alcohol from textile desizing wastewater. *Pollution Research*. 2013;32(3):515-9.
- 4- Xiao Y-t, Xu S-s, Li Z-h. Degradation of polyvinyl-alcohol wastewater by Fenton's reagent: condition optimization and enhanced biodegradability. *Journal of Central South University of Technology*. 2011;18:96-100.

- 5- Chou W-L, Wang C-T, Hsu C-W, Huang K-Y, Liu T-C. Removal of total organic carbon from aqueous solution containing polyvinyl alcohol by electrocoagulation technology. *Desalination*. 2010;259(1):103-10.
- 6- Giroto J, Guardani R, Teixeira A, Nascimento C. Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2006;45(7):523-32.
- 7- Hsu L-J, Lee L-T, Lin C-C. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂. *Chemical engineering journal*. 2011;173(3):698-705.
- 8- Mahvi AH, Naghipour D, Vaezi F, Nazmara S. Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters. 2005;2(4):257-62. (In Persian)
- 9- Bossmann S, Oliveros E, Göb S, Kantor M, Göppert A, Lei L, et al. Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. 2000;44(5):372-375.
- 10- Lim JG, PARK DH. Degradation of polyvinyl alcohol by *Brevibacillus laterosporus*: metabolic pathway of polyvinyl alcohol to acetate. *Journal of microbiology and biotechnology*. 2001;11(6):928-33.
- 11- Solaro R, Corti A, Chiellini E. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. *Polymers for Advanced Technologies*. 2000;11(8-12):873-8.
- 12- Behera SK, Kim J-H, Guo X, Park H-S. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(3):1207-14.
- 13- Kang S-F, Liao C-H, Chen M-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*. 2002;46(6):923-8.
- 14- Won Y-S, Baek S-O, Tavakoli J. Wet oxidation of aqueous polyvinyl alcohol solution. *Industrial & engineering chemistry research*. 2001;40(1):60-6.
- 15- Lin C-C, Lee L-T, Hsu L-J. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV-365 nm/S₂O₈²⁻ process. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014;11(3):831-8.
- 16- Oh S-Y, Kim H-W, Park J-M, Park H-S, Yoon C. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(1):346-51.
- 17- Dvořáčková M, Dung TK. degradation of polyvinyl Alcohol (PVA) by fenton process Trends in the Development of Machinery and Associated Technology. *Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*. 2009; (4):925-928.
- 18- Azhir E, Etefagh R. Construction and evaluation of structural, optical and photo-catalytic nature of Mn₃O₄ nanoparticles. *Congress of Crystallography and Mineralogy*. 1 Nano Research Center, Ferdowsi University of Mashhad. 2011; (3):1737-1739
- 19- Takahashi K, Kato H, Saito T, Matsuyama S, Kinugasa S. Precise measurement of the size of nanoparticles by dynamic light scattering with uncertainty analysis. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2008;25(1):31-8.
- 20- Gibot P, Laffont L. Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn₃O₄ particles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007;180(2):695-701.
- 21- Chou W-L, Chen L-S, Wang C-T, Lee S-R. Electro-fenton removal of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using an activated carbon fiber cathode. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012;21(12):3735-42.
- 22- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, Washington DC, 2005.
- 23- Malakootian M, Asadi M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. *Water and wastewater*. 2011;22(7):46-52. (In Persian)
- 24- Thongkrua S, Ratanatamskul C. Simultaneous Removal of Lignin and 2, 4-Dichlorophenol in Pulp and Paper Mill Wastewater Using a Supervibration-photocatalytic Reactor. *Modern Applied Science*. 2011;5(9):92.

- 25- Zhang P, Zhan Y, Cai B, Hao C, Wang J, Liu C, et al. Shape-controlled synthesis of Mn_3O_4 nanocrystals and their catalysis of the degradation of methylene blue. *Nano Research*. 2010;3(4):235-43.
- 26- Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang H-M, Tadé MO, Wang S. A comparative study of spinel structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*. 2013;407:467-73.
- 27- Bouasla C, Samar ME-H, Ismail F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*. 2010;254(1):35-41.
- 28- Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:1-9.
- 29- Ting W-P, Lu M-C, Huang Y-H. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *Journal of hazardous materials*. 2008;156(1):421-7.
- 30- Zhang S-J, Yu H-Q. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Water Research*. 2004;38(2):309-16.
- 31- Ertugay N, Acar FN. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013;10(6):1158-1163.
- 32- Samarghandi MR, Ahmadian M, Mehralipur J, Shabanlo A, Poormohammadi A. Studies on removal of cyanide from aqueous environments using aluminum electrodes. *Fresenius Environ Bull*. 2014;23(2a):613-9. (In Persian)
- 33- Styliidi M, Kondarides DI, Verykios XE. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;47(3):189-201.
- 34- Behnajady M, Modirshahla N, Shokri M. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H_2O_2 : influence of operational parameters. *Chemosphere*. 2004;55(1):129-34.